

PAT-NO: JP02000286057A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000286057 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

10-2 (a) PUBN-DATE: October 13, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAMURA, MITSURU	N/A
SATO, YOSHIHARU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEMICALS CORP	N/A

APPL-NO: JP2000013170

APPL-DATE: January 21, 2000

INT-CL (IPC): H05B033/22, H05B033/10 , H05B033/12 , H05B033/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-defect, high-performance organic electroluminescent element allowing prevention of an abnormal electric discharge or abnormal sputter caused by charge-up in a film formation prevention layer with a high yield, by dissolving the charge-up in the film formation prevention layer.

SOLUTION: In this organic electroluminescent element, a first electrode film 2 and film formation prevention layers 3a, 3b are formed on a substrate 1, while an organic luminescent layer 4 and a second electrode film 5 are sequentially laminated and formed on a film formation prevention layer 3a, 3b non- formed surface on the first electrode film 2. The film formation prevention layers 3a, 3b are electrically semiconductive to have resistivity of 1

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-002911

DERWENT-WEEK: 200165

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic electroluminescent element for display boards,
parker lamps, has film formation prevention layer with
high specific resistance

INVENTOR: FUJIWARA, E; SATO, Y ; TANAMURA, M

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP[MITU]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0017311 (January 26, 1999) , 1999JP-0017312 (January 26,
1999) , 1999JP-0124385 (April 30, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000286057 A	October 13, 2000	N/A	014	H05B 033/22
US 6306559 B1	October 23, 2001	N/A	000	H05B 033/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000286057A	N/A	2000JP-0013170	January 21, 2000
US 6306559B1	N/A	2000US-0487220	January 19, 2000

INT-CL (IPC): H05B033/00, H05B033/10 , H05B033/12 , H05B033/14 ,
H05B033/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000286057A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An electrode film layer (2) is formed on the substrate (1). The film forming prevention layer (3) partially formed on the electrode film layer (2) has a preset resistance in the range of $1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}^{-1}$ multiply $10^{14} \Omega \text{ cm}$. An organic luminescent layer (4) and electrode film layer (5) are sequentially laminated on the film forming prevention layer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacturing method of the organic electroluminescent element.

USE - For organic electroluminescent element having a luminescent layer discharging light on electric field application in display boards, marker lamps, flat TV, office automation computer etc.

ADVANTAGE - The charge in the film formation preventing layer is eliminated and abnormal sputter or discharge is also prevented, due to the high specific resistance of the film formation prevention layer.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the cross sectional view, sectional view of intersection direction and the top views of organic electroluminescent layer.

Substrate 1

Electrode film layers 2,5

Prevention layer 3

Organic luminescent layer 4

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6306559B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - Film forming prevention layers (3a,3b) are formed partially on conductive anode layer (2) on substrate (1) using photosensitive resin composition which do not promote photosetting. The photosensitive resin composition includes suitable weight percent of opaque material for irradiation light for photosetting.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for organic electroluminescent element manufacturing method.

USE - Thin film organic electroluminescent element used for flat panel display in office automation computers and flat television and also for display board and marker lamp.

ADVANTAGE - Organic electroluminescent element is manufactured easily and reliably, thus improving light emission durability characteristic.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the model diagram of the organic electroluminescent element.

Substrate 1

Anode layer 2

Film forming prevention layers 3a,3b

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/6

TITLE-TERMS: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT DISPLAY BOARD PARKER LAMP FILM

FORMATION PREVENT LAYER HIGH SPECIFIC RESISTANCE

DERWENT-CLASS: U14 X26

EPI-CODES: X26-J;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-002512

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-286057
(P2000-286057A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	Z
33/10		33/10	
33/12		33/12	B
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-13170(P2000-13170)
(22) 出願日 平成12年1月21日 (2000. 1. 21)
(31) 優先権主張番号 特願平11-17311
(32) 優先日 平成11年1月26日 (1999. 1. 26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

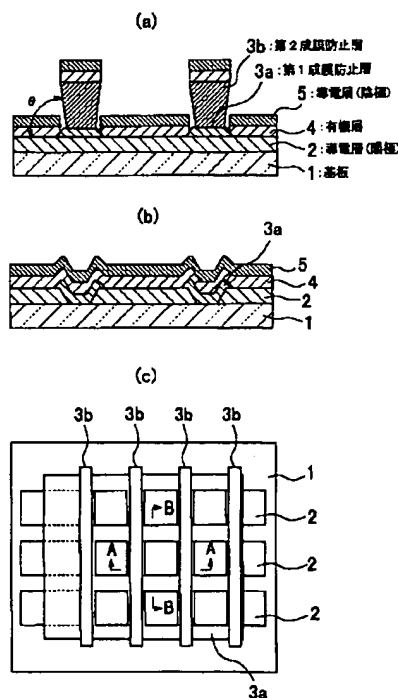
(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 棚村 満
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 佐藤 佳晴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 100086911
弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成膜防止層におけるチャージアップを解消することにより、成膜防止層のチャージアップによる異常放電や異常スパッタを防止し、欠陥の少ない高性有機電界発光素子を歩留り良く提供する。

【解決手段】 基板1上に、第1の電極膜2と、成膜防止層3a、3bとが形成され、第1の電極膜2上の成膜防止層3a、3b非形成面に有機発光層4及び第2の電極膜5が順次積層形成された有機電界発光素子。成膜防止層3a、3bは、比抵抗 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の電氣的半導電性である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板上に形成された第1の電極膜と、該第1の電極膜上に部分的に形成された成膜防止層と、該第1の電極膜上の該成膜防止層非形成面に順次積層形成された有機発光層及び第2の電極膜とを有する有機電界発光素子において、該成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 請求項1において、該成膜防止層は感光性樹脂組成物により形成されてなり、該感光性樹脂組成物が、電氣的導電性物質を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、該感光性樹脂組成物が、光を吸収してラジカルを発生する光重合開始系と、該ラジカルにより重合が誘起される付加重合性のエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物とを含有する光重合性樹脂組成物であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該成膜防止層の側面と、該基板の板面とのなす角度が 90° より小さいことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】 請求項4において、該第1の電極膜がストライプ状に形成されており、該成膜防止層が該第1の電極膜と平行でないストライプ状に形成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該成膜防止層の側面と、該基板の板面とのなす角度が 90° より大きいことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項7】 基板上に、第1の電極膜を形成した後、該第1の電極膜上に部分的に成膜防止層を形成し、その後、該第1の電極膜上の該成膜防止層非形成面に有機発光層及び第2の電極膜を順次積層形成する有機電界発光素子の製造方法において、該成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項8】 請求項7において、該成膜防止層を感光性樹脂組成物により形成する方法であって、該感光性樹脂組成物が、電氣的導電性物質を含有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機電界発光素子及びその製造方法に係り、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型発光素子の微細加工工程を改良した有機電界発光素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のIII-V族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要($50 \sim 1000 \text{ Hz}$)、
 - 2) 駆動電圧が高い(一般に 200 V 程度)、
 - 3) フルカラー化が困難で、特に青色が問題がある、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】このような有機電界発光素子をパターンニングする方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。

【0005】基板上に陽極膜(又は陰極膜)を形成した後、有機発光層を形成する(この際、必要に応じて有機正孔輸送層等を積層形成する)。次に、真空蒸着法等により、シャドーマスクを用いて、陰極膜(又は陽極膜)を形成する。このようにして作製された有機電界発光素子は、選択された陽極及び陰極に挟まれた部分の素子が発光し、その他の非選択部分は発光しないため、所望の部分が発光する有機電界発光素子となる。

【0006】その他に、レジストを用いてパターンとなる壁(成膜防止層)を予め作製しておき、斜め蒸着により発光層を形成する方法も試みられている(特開平5-275172号公報)。また、レジストを用いる他の例として、レジストの上部にオーバーハング層を新たに形成したり、レジスト自体に特殊な処理をして逆テーパ形状を形成して発光層を形成する方法も試みられている(特開平8-315981号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来の成膜防止層は、素子を電氣的に完全に分離することを目的にしているため、電氣的絶縁体で形成されており、従って、基板表面には絶縁体がストライプ状又は格子状に配置されることとなる。このため、成膜防止層形成後の有機発光層の成膜前処理工程や金属電極膜成膜工程などにおいて、この成膜防止層による電氣的絶縁部分に電荷が貯まる(チャージアップ)などして、工程上の不具合が起こるとい

た問題があった。例えば、成膜前処理として一般的に行われているアルゴンと酸素の混合ガスでのプラズマ処理に当たり、基板表面に形成された絶縁性の成膜防止層がチャージアップして異常放電等が起こり易くなり、その結果、成膜防止層の一部を破壊して素子の欠陥の確率を増大させていた。また、成膜防止層形成後に金属電極膜を成膜する場合、生産性の優れたスパッタ法を用いると、上記チャージアップによる異常スパッタで成膜が不均一になり、これによっても素子の欠陥を増大させていた。

【0008】また、従来の有機電界発光素子の微細加工法のうち、シャドーマスクを用いる方法では、真空装置内のチャンパー内で基板とマスクとの位置合わせを数 μ mの精度で正確に行う必要があり、操作が容易ではない。また、繰り返し蒸着に用いたマスクに付着した物質が厚膜化し、マスクのパターンを狭める等の問題も存在する。

【0009】一方、斜め蒸着によるパターニングでは、素子サイズが小さい場合には有効な手段であるが、大型の素子を作製しようとする、基板の設置場所を大きくとる必要が生じる。また、基板のソース側と反対側との間に膜厚分布が現れるため、良好な微細加工を行うことができない。更に、レジストをオーバーハング又は逆テーパー形状にしてパターニングを行う従来の方法では工程数が複雑になったり、テーパー形状の再現性が低いなどの理由から製造コストが高くなる問題があった。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決し、成膜防止層におけるチャージアップを解消することにより、このチャージアップによる異常放電や異常スパッタを防止し、欠陥の少ない高性能有機電界発光素子を歩留り良く提供することを目的とする。

【0011】本発明はまた、所望の形状の成膜防止層を精度良く形成することにより、有機電界発光素子の製造工程における微細加工を容易かつ確実に行って、非選択部分の有機発光層の発光確率が著しく小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板と、該基板上に形成された第1の電極膜と、該第1の電極膜上に部分的に形成された成膜防止層と、該第1の電極膜上の該成膜防止層非形成面に順次積層形成された有機発光層及び第2の電極膜とを有する有機電界発光素子において、該成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする。

【0013】本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基板上に、第1の電極膜を形成した後、該第1の電極膜上に部分的に成膜防止層を形成し、その後、該第1の電極膜上の該成膜防止層非形成面に有機発光層及び第2の電極膜を順次積層形成する有機電界発光素子の製造方法において、該成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする。

【0014】本発明に係る成膜防止層は、比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気的半導電性領域のものであるため、これにより、基板表面の電気的絶縁領域を極めて小さくすることが可能となり、成膜前処理工程や金属成膜工程において電気的絶縁部分に電荷が貯まるなどの工程上の問題を抑制できる。また、電気的半導電性の成膜防止層は発光領域に比較して十分高抵抗であるため、発光素子の分離は確実に行うことができる。

【0015】本発明において、このような電気的半導電性の成膜防止層は、例えば次のようにして形成することができる。

【0016】感光性樹脂に電気的導電性物質（例えば、カーボンブラックやアルミニウム、ニッケルなどの金属粉）を混合して感光性樹脂組成物を作り、これを基板にスピンコートして乾燥する。該感光性樹脂組成物層に、フォトリソグラフィ技術にて所望のパターン露光をし、不要部分を現像除去することにより、パターニングされた半導電性の成膜防止層を形成することができる。

【0017】その他に、電気的導電性物質としてポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリピロール、ポリパラフェニレンなどの鎖状共役系導電性高分子を用いることも可能である。これらの高分子材料は事前にドナー或いはアクセプター物質を添加することで、導電性を任意に変えられるという特徴を持つ。これらの導電性高分子を感光性樹脂に混合し、上記と同様のフォトリソグラフィプロセスにて半導電性の成膜防止層を形成することができる。

【0018】また、半導電性の物質自体を基板に層状に形成後、不要部分のみをエッチングしてパターニングする方法もある。この場合の半導電性物質としては、シリコンやゲルマニウムなどのIV族元素、GaAs, InPなどのIII-V族化合物、ZnS, ZnTe, CdSなどのII-VI族化合物、及び上記の導電性高分子などを用いることができる。これらの半導電性物質を、真空蒸着法やスピンコート法で基板上に層状に成膜する。その後、レーザーエッチング法などの直接描画法により、任意のパターンの半導電性成膜防止層を形成することが可能である。パターニング方法としては他に、層状の半導電性物質上にフォトレジストをスピンコートし、パターン現像されたレジストをマスクとして、露出した半導電層部分を酸性溶液等でエッチング除去し、その後レジストを剥離して所望の半導電パターンを形成して成膜防止層とすることも可能である。

【0019】これらの方法の中で形成された層の半導電特性、パターニング特性、下層基板へのダメージ及び取り扱いの容易さ等の点から、感光性樹脂組成物を使用して、フォトリソグラフィ技術を用いて成膜防止層を形成する方法が好ましい。つまり、カーボンブラック等の電気的導電性物質を含有する感光性樹脂組成物により形成する方法が好ましい。

【0020】この感光性樹脂組成物は、光を吸収してラジカルを発生する光重合開始系と、該ラジカルにより重合が誘起される付加重合性のエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物とを含有する光重合性樹脂組成物であることが好ましい。

【0021】本発明に係る成膜防止層は、該感光性樹脂組成物の光硬化を促進せず、かつ該感光性樹脂組成物の光硬化用の照射光に対して非透過性の物質（以下「照射光非透過性物質」と称す。）を含有する感光性樹脂組成物の光硬化により形成されることが好ましい。

【0022】なお、本発明における「照射光非透過性物質」とは、感光性樹脂組成物を光硬化するための照射光を透過させない（吸収及び／又は反射する）物質であり、かつ、照射光による該感光性樹脂組成物の光重合を促さない物質、を意味し、例えば光重合開始系（即ち、照射光を吸収してラジカルなどを発生し、光重合を促進するラジカル発生剤、増感剤など）のような、該光重合を促進する物質とは区別される。

【0023】ここで、照射光非透過性物質が光硬化を促進しているか否かを判断するには、例えば、次のようにして確認実験を行えば良い。即ち、本発明の感光性樹脂組成物から光重合開始系を除いた組成物を用意し、該組成物を本発明の成膜防止層を形成する場合と同様に、基板上に塗布して乾燥させ、マスクを介して露光した後、現像する。当該照射光非透過性物質が光重合の促進しないものであれば、現像後の基板上には画像が残らないため、この画像の有無で光重合の促進の有無を確認できる。

【0024】このように、成膜防止層を形成する感光性樹脂組成物として、照射光非透過性物質を含むものを用いることにより、

① 感光性樹脂組成物中の照射光非透過性物質の含有量
② マスクを用いたパターン露光におけるマスクと感光性樹脂組成物の成膜面との距離

を調整することにより、形成する成膜防止層の断面形状、即ち、成膜防止層の側面と基板の板面とのなす角度を任意に制御することができるようになる。

【0025】よって、例えば有機電界発光素子に形成する成膜防止層として2以上の異なる断面形状の成膜防止層を異なるパターンで積層形成することも容易であり、最適形状の成膜防止層を最適なパターンで組み合わせることで、有電界発光層及び電極膜をより一層高精度に形成し、非選択部の発光確率をより一層低減することが可能となる。

【0026】しかも、感光性樹脂組成物として、同一の光重合性組成物を主剤として用い、照射光非透過性物質のみの配合量を増減すると共に、前記マスクと感光性樹脂組成物の成膜面との距離を調整するのみで、同一のマスク露光、現像プロセス及び条件にて、種々の断面形状の成膜防止層を容易に形成することができるため、成膜

防止層の形成不備が発生し難く、このため、パターン欠陥が殆どなく、発光寿命特性に優れ、高性能で性能の安定性、信頼性に優れた有機電界発光素子を実現することができる。

【0027】なお、電気的導電性物質として、カーボンブラックのように、光硬化用の照射光に対して非透過性の物質を用いた場合には、電気的導電性物質が照射光非透過性物質としての機能を果たすことになり、別途照射光非透過性物質を配合する必要がない場合もある。

10 【0028】本発明において、成膜防止層は、その側面と基板の板面との角度が 90° より大きい第1の成膜防止層と、該第1の成膜防止層上の少なくとも一部に形成された、その側面と基板の板面とのなす角度が 90° より小さい第2の成膜防止層とを含む2以上の成膜防止層で構成されることが好ましい。

【0029】なお、本発明において、成膜防止層の側面と基板とのなす角度とは、図2(a)に示す如く、側面が略平面状の成膜防止層3であれば、当該側面3と基板1の板面1Sとの交叉角 θ を指すが、図2(b)に示す如く、側面が凹面状の成膜防止層3であっても、更には、図2(c)に示す如く、側面が凸面状の成膜防止層3であってもその平均的な交叉角として定義され、例えば図2(b)、(c)に示すような曲面状の側面を有する場合には、その接線Lと基板1の板面1Sとの交叉角 θ で示される。以下において、この成膜防止層の側面と基板の板面との交叉角度を「基板に対するテーパ角」と称す場合がある。また、以下において、側面と基板の板面とのなす角度が 90° より小さく、成膜防止層の断面形状が基板の板面に対して垂直よりもオーバーハング側に傾いている成膜防止層の形状を「逆テーパ形状」と称し、逆に、側面と基板の板面とのなす角度が 90° より大きい成膜防止層の形状を「順テーパ形状」と称す場合がある。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子の製造方法について、図面を参照して詳細に説明する。

【0031】図1は、本発明で製造される有機電界発光素子の実施の形態を示す模式図であって、図1(a)は断面図（図1(c)のA-A線に沿う断面に相当する。）、図1(b)は図1(a)の断面と交叉方向の断面図（図1(c)のB-B線に沿う断面に相当する。）、図1(c)は平面図である（ただし、図1(c)において、有機層及び第2の電極膜は図示されていない。）。)

【0032】図1中、1は基板、2は陽極としての導電層、3aは第1成膜防止層、3bは第2成膜防止層、4は正孔輸送層及び有機発光層を順次積層してなる有機層（以下、単に「有機層」と称す。）、5は陰極としての導電層を各々表す。

50 【0033】本実施例の有機電界発光素子は、基板側の

導電層2が陽極(アノード)として正孔注入層の役割を果たすものである。

【0034】基板1は本発明に係る有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0035】基板1上には導電層2が設けられている。この導電層2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子などにより構成される。陽極としての導電層2の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いる場合には、適当なバインダー樹脂溶液にこれらを分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。更に、導電性高分子を用いる場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。この導電層2はまた異なる物質の2層以上の積層構造とすることも可能である。導電層2の厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上であることが望ましく、この場合、導電層2の厚みは、通常5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。

【0036】なお、この陽極2としての導電層が不透明でよい場合は、導電層2は基板1と同一のものであっても良い。また、上記導電層を異なる物質で積層したものとすることも可能である。

【0037】一方、導電層5は陰極(カソード)として有機層4に電子を注入する役割を果たす。導電層5には、前記導電層2と同様の材料を用いることが可能であるが、効率的に電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、一般にはスズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。導電層5についても、異なる物質の2層以上の積層構造としても良い。導電層5の膜厚は、通常、導電層2と同程度である。但し、電界発光素子としては、導電層2及び導電層5のうち少なくとも一方は透明性が良いことが必要であることから、導電層2と導電層5の一方又は双方は、10~500nm程度の膜厚で、透明性に優れることが望まれる。

【0038】陽極としての導電層2上に形成される成膜防止層3a及び3bは、有機層4に比較して十分高抵抗のものであればどのようなものでも良いが、その目的に

応じて膜厚及び側面の傾き角、即ち基板に対するテーパ角が適当に選ばなければならない。

【0039】即ち、図1において、平面視形状が格子状に形成された第1成膜防止層3aは、導電層2のパターニング時のエッジ付近の不均一や有機層4及び導電層5の成膜時の素子周辺での不均一部分の影響を除き、発光領域での均一な発光を得ることを第1の目的にしている。そのためには、第1成膜防止層3aは有機層4や導電層5の膜厚に比較して厚すぎないこと、断面形状は順テーパ形状になっていることが望まれる。また、ストライプ状に形成された第2成膜防止層3bは、その後形成される有機層4及び導電層5を第2成膜防止層3bの段差でもって分離することを第1の目的にしている。そのためには、第2成膜防止層3bは有機層4や導電層5の膜厚に比較して薄すぎないこと、断面形状は逆テーパ形状になっていることが望まれる。

【0040】なお、有機層4及び導電層5を分離することを目的とする、第2成膜防止層3bの場合は、図1に示したように、予め導電層2をストライプ状に設けておき、これと交わる(平行でない)ストライプ状に第2成膜防止層3bを設けることが好ましい。導電層2と第2成膜防止層3bとは、図1に示すように直交している場合が好ましいが、互いに平行でなければ直交していなくてもよい。

【0041】第1成膜防止層3aの膜厚は有機層4と導電層5の合計の膜厚を t とした場合、 $0.1t \sim 10t$ 、特に $0.5t \sim 5t$ であることが好ましい。第1成膜防止層3aの膜厚が薄すぎると導電層2と導電層5の間の比抵抗が小さくなり好ましくない。逆に厚すぎると、図1(b)に示すように、導電層5が第1成膜防止層3aの上を乗り越える際に、導電層5自体の膜厚が第1成膜防止層3aのエッジ部分で薄くなり導電層5の抵抗値が高くなり好ましくない。

【0042】また、第1成膜防止層3aは、その側面が基板1の板面に対し垂直よりも大きく、なだらかな丘状に傾いている順テーパ形状であり、この傾きの度合は、図1又は図2に示した基板1に対するテーパ角 θ の値が $91^\circ \sim 170^\circ$ 、特に $120^\circ \sim 150^\circ$ であることが好ましい。 θ が小さすぎると導電層5が電氣的に断線しやすくなり好ましくない。逆に、 θ が大きすぎると成膜防止領域が大きくなりすぎ、相対的に発光素子の発光領域(開口率)が小さくなり好ましくない。

【0043】一方、第2成膜防止層3bの膜厚は、有機層4と導電層5の合計の膜厚 t に対して $2t \sim 200t$ 、特に $5t \sim 50t$ であることが好ましい。第2成膜防止層3bの膜厚が薄すぎると導電層5が第2成膜防止層3bの上を乗り越える際の切り放しが十分でなくなり好ましくない。逆に厚すぎると、第2成膜防止層3b自体が倒れやすくなる等のプロセス上の問題が発生して好ましくない。

【0044】また、第2成膜防止層3bは、その側面が基板1の板面に対し垂直よりもオーバーハング側に傾いている逆テーパー形状であり、この傾きの度合は、図1又は図2に示した基板1に対するテーパー角 θ の値が $30^\circ \sim 89^\circ$ 、特に $45^\circ \sim 80^\circ$ であることが好ましい。 θ が小さすぎると第2成膜防止層3b自体が倒れやすくなる等のプロセス上の問題が発生して好ましくない。逆に、 θ が大きすぎると導電層5が第2成膜防止層3bの上を乗り越える際の切り放しが十分でなくなり好ましくない。

【0045】本発明において、この成膜防止層3a、3bは、その比抵抗が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気的半導電性のものである。この成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると絶縁性となり、前記チャージアップの問題がある。逆に成膜防止層の比抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、導電性となって、発光素子の分離不良を生じる恐れがある。成膜防止層の比抵抗は特に $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0046】本発明において、このような成膜防止層3a、3bは、光硬化を担う主剤と、電気的導電性物質と、更に必要に応じて照射光非透過性物質とを含む感光性樹脂組成物で形成される。

【0047】ここで、主剤としては光の照射により硬化する透明な樹脂組成物であれば良いが、好ましくは、光を吸収してラジカルを発生する光重合開始系と、該ラジカルにより重合が誘起される付加重合性のエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物（以下、「エチレン性化合物」と称す。）を含有する光重合性樹脂組成物であり、更に好ましくは、これに相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性の改善のために、結合剤としての有機高分子物質を含有させたものが用いられる。

【0048】このうち、光重合開始系としては、紫外光を吸収してラジカルを発生する紫外光感応型光重合開始系、可視光を吸収してラジカルを発生する可視光感応型光重合開始系があり、紫外光感応型光重合開始系としては、例えば「ファインケミカル」1991年3月1日号Vo120, No. 4, P. 16~26に記載のジアルキルアセトフエノン系、ベンジルジアルキルケタール系、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル系、チオキサントン誘導体、アシルホスフィンオキサイド系等、その他、特開昭58-40302号公報、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリアルビミダゾール系、S-トリハロメチルトリアジン系等が挙げられる。一方、400nm以上500nm以下の可視光に感応する可視光感応型光重合開始系としては、例えば、ヘキサアリアルビミダゾールとラジカル発生剤及び色材の系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリアルビミダゾールと（p-ジアルキルアミノベンジリデン）ケトンの系（特開昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と色材

の系（特開昭48-84183号公報）、置換トリアジンとメロシアン色素の系（特開昭54-151024号公報）、ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号各公報）、置換トリアジンと増感剤の系（特開昭58-29803号、特開昭58-40302号各公報）、ビミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-56403号公報）、ジアルキルアミノフエニル基を含有する増感剤とビミダゾール（特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-140203号、特開昭59-189340号各公報）、チタノセンを光重合性開始系とするもの（特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、特開平2-291号、特開平3-12403号、特開平3-20293号、特開平3-27393号、特開平3-52050号各公報）、またチタノセンとキサンテン色素更にアミノ基或はウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組合せた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報）等が挙げられる。

【0049】エチレン性化合物としては、単量体又は、側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体のいずれでも良い。なお、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であり、従って、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

【0050】エチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

【0051】これらのうち、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては具体的には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0052】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カル

ボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

【0053】不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例としては、アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

【0054】本発明において、光重合性組成物の結合剤として使用される有機高分子物質としては、メチル（メタ）アクリル酸、エチル（メタ）アクリル酸、プロピル（メタ）アクリル酸、ブチル（メタ）アクリル酸、2-エチルヘキシル（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル酸、ベンジル（メタ）アクリル酸等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステル；ヒドロキシフェニル（メタ）アクリル酸、メトキシフェニル（メタ）アクリル酸等の（メタ）アクリル酸の置換基を有していても良いフェニルエステル；アクリロニトリル；酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ヒバリン酸ビニル等の酸ビニル；スチレン、 α -メチルースチレン等の共重合体、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル、可溶性ナイロン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート又はイソフタレート、アセチルセルロース及びポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を示す。「（メタ）アクリレート」についても同様である。

【0055】本発明の特徴である、電気的導電性物質としては、染料、金属粉、白色顔料、蛍光顔料から選ばれる1種又は2種以上の導電性物質が用いられる。この導電性物質の比抵抗は $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものがよい。電気的導電性物質として特に好ましいのはカーボンブラックであり、通常、比表面積 $25 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが用いられる。電気的導電性物質の具体例としては、三菱カーボンブラックM1000、三菱カーボンブラック#40等（三菱化学（株）製）が挙げられる。

【0056】本発明において、感光性樹脂組成物中に照射光非透過性物質を含有することにより、前述の如く、任意の断面形状の成膜防止層を容易に形成することができるという効果が奏される。上述のカーボンブラックのように、光硬化用の照射光に対して非透過性の電気的導

電性物質を用いた場合は、この電気的導電性物質が照射光非透過性物質としての機能をも奏するため、別途照射光非透過性物質を添加する必要がない場合もあるが、電気的導電性物質のみでは十分な配合効果が得られない場合には、別途照射光非透過性物質を添加してもよい。この照射光非透過性物質としては、染料、金属粉、白色顔料、蛍光顔料等の顔料が用いられる。

【0057】なお、電気的導電性物質及び照射光非透過性物質は、感光性樹脂組成物の成膜性や成膜防止膜内での均一分散性を考慮した場合、平均粒径 $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の微粒子であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ であれば、より好ましい。

【0058】本発明において、成膜防止層を形成する感光性樹脂組成物は、有機高分子物質100重量部に対し、光重合開始系を $0.01 \sim 30$ 重量部、エチレン性化合物を $5 \sim 100$ 重量部の割合で含む光重合性組成物よりなる主剤と、電気的導電性物質、更に必要に応じて照射光非透過性物質とで構成され、電気的導電性物質を感光性樹脂組成物中の全固形分に対して $0.01 \sim 90$ 重量%含有するものであり、このような感光性樹脂組成物であれば前述のような電気的半導電性領域の成膜防止層を形成して、チャージアップの問題を解消することができる。

【0059】なお、本発明において、成膜防止層の形成に用いる感光性樹脂組成物には、形成される成膜防止層の性能を損なわない範囲で、熱重合防止剤、可塑剤、表面保護剤、平滑剤、密着向上剤、現像性改良剤などの、各種添加剤を含んでいてもよい。この場合、配合量は、当該感光性樹脂組成物の組成や、配合成分自体の性質などにより異なるが、概ね、全固形分に対し10重量%以下である。

【0060】本発明では、このような電気的導電性物質と、更に必要に応じて照射光非透過性物質を含む感光性樹脂組成物を用いることにより、電気的導電性物質又は必要に応じて添加した照射光非透過性物質の照射光透過阻止効果により、以下に説明するように、第1成膜防止層3aのような順テーパー形状のものも、第2成膜防止層3bのような逆テーパー形状のものも容易に形成することができる。

【0061】以下に、順テーパー形状の成膜防止層及び逆テーパー形状の成膜防止層の形成方法をそれぞれ図3、4を参照して説明する。なお、以下において、「照射光非透過性物質総含有量」は、光硬化用の照射光に対して非透過性の電気的導電性物質を含む、光硬化用の照射光に対して非透過性のすべての物質の感光性樹脂組成物中の含有量をさす。

【0062】(1) 順テーパー形状の成膜防止層の形成方法

図3に、順テーパー形状の成膜防止層を形成する場合の模式図を示す。

【0063】図3中、6は成膜防止層にパターンを焼き付けるためのガラスマスクであり、6aは光が通る窓である。なお、ガラスマスクとしては市販されているものを適宜使用すればよい。通常は、ガラス基板に膜厚20～300nm程度、好ましくは50～200nmのCr蒸着膜などの遮光膜がパターン状に設けられたものが用いられる。

【0064】7は照射光、Dはガラスマスク6と成膜防止層となる光重合性樹脂（ネガ型レジスト）10Aの成膜表面とのギャップ間隔を表す。また、図3中、左側のグラフは、レジスト10Aの深さ方向の到達光強度分布を模式的に示すものであり、レジスト10A中の照射光非透過物質総含有量が比較的小さい場合は、図3中の曲線9Aに示すように、レジスト10Aの深さ方向にわたって比較的均一な到達光強度となる。また、図3中の10aはレジスト10A中の照射光の到達の様子を模式的に示したもので、濃い色の部分が照射光量が大いことを示している。照射光の到達の様子を示す図3中の10aの形状が台形になるのは、レジスト10A中の照射光非透過物質総含有量が少ないことと、ギャップ間隔Dが照射光波長に対して大きく、ガラスマスク6の光透過窓6aのエッジ部分で生じる照射光の回折による光の拡散が生じるためである。

【0065】レジスト10A中の照射光非透過物質総含有量が0.01～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%であり、またギャップ間隔Dが照射光波長λに対して10λ～1000λ、より好ましくは50λ～200λのときに、図3中の10aに示すように、照射光の到達領域の断面形状は台形となる。このような台形の照射光到達領域でレジスト10Aを硬化させた後、レジスト10Aの非照射部分を現像除去することで、図3中の10aの形状に近いレジストの硬化部が形成され、順テーパー形状の成膜防止層が形成される。

【0066】(2) 逆テーパー形状の成膜防止層の形成方法

図4に、逆テーパー形状の成膜防止層を形成する場合の模式図を示す。

【0067】図4中、6、6a、7は図3と同様である。Dはガラスマスク6と成膜防止層となる光重合性樹脂（ネガ型レジスト）10Bの成膜表面とのギャップ間隔を表す。また、図4中、左側のグラフはレジスト10Bの深さ方向の到達光強度分布を模式的に示すものであり、レジスト10B中の照射光非透過物質総含有量が比較的多い場合は、図4中の曲線9Bに示すように、レジスト10Bの深さ方向にいくに従って到達光強度が減少する。また、図4中の10bはレジスト10B中の照射光の到達の様子を模式的に示したもので、濃い色の部分が照射光量が大いことを示している。照射光の到達の様子を示す図4中の10bの形状が逆台形になるのは、レジスト10B中の照射光非透過物質総含有量が多いこ

とと、ギャップ間隔Dが照射光波長に対して大きくなく、ガラスマスク6の光透過窓6aのエッジ部分で生じる照射光の回折による光の拡散が小さいためである。

【0068】レジスト10B中の照射光非透過物質総含有量が1～90重量%、より好ましくは5～50重量%であり、またギャップ間隔Dが照射光波長λに対して1λ～100λ、より好ましくは10λ～50λのときに、図4中の10bに示すように、照射光の到達領域の断面形状は逆台形となる。このような逆台形の照射光到達領域でレジスト10Bを硬化させた後、レジスト10Bの非照射部分を現像除去することで、図4中の10bの形状に近いレジストの硬化部が形成され、逆テーパー形状の成膜防止層が形成される。

【0069】従って、図1に示す第1成膜防止層3a及び第2成膜防止層3bよりなる成膜防止層であれば、基板上に、電気的導電性物質及び更に必要に応じて照射光非透過物質を含む光重合性樹脂組成物の塗膜を形成してパターン露光後、現像して成膜防止層を形成するに当り、上記(1)の方法で順テーパー形状の成膜防止層を所定の膜厚に形成して第1成膜防止層3aとし、次いでこの第1の成膜防止層上に、電気的導電性物質及び更に必要に応じて照射光非透過物質を含む光重合性樹脂組成物の塗膜を形成してパターン露光後、現像して成膜防止層を形成するに当り、上記(2)の方法で逆テーパー形状の成膜防止層を所定の膜厚に形成して第2成膜防止層3bを積層することにより、容易に形成することができる。

【0070】なお、図1に示す成膜防止層は、本発明に係る成膜防止層の一実施例であって、本発明において、成膜防止層の形状には特に制限はなく、成膜防止層は目的に応じて様々な形状に形成し得る。

【0071】図1に示す如く、成膜防止層が第1成膜防止層3aと第2成膜防止層3bとで構成される場合、必ずしも電気的導電性物質を両成膜防止層3a、3bに含有させる必要はなく、一方の成膜防止層のみに電気的導電性物質を含有させ、他方の成膜防止層には電気的導電性物質以外の照射光非透過物質を含有させるようにしても良い。

【0072】基板1上に導電層2を形成し、更に成膜防止層3a、3bを形成した後は、アルゴンと酸素の混合ガス中でプラズマ処理をするなどの成膜前処理の後、有機層4及び陰極としての導電層5等を形成して有機電界発光素子を製造するが、本発明では、この成膜前処理に当り、成膜防止層3a、3bは絶縁性ではなく、電気的半導電性であるため、チャージアップによる欠陥等を引き起こすことはない。

【0073】導電層2及び成膜防止層3a及び3b上に形成される有機層4を構成する正孔輸送層の材料としては、陽極としての導電層2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率良く輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化

ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0074】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4,175,960号、米国特許第4,923,774及び米国特許第5,047,687号に例示される、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン:1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン:4,4'-ビス(フェニルアミノ)クワドロフェニルなどの芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国特許第4,950,950号公報に示されるシラザン化合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても良く、必要に応じて2種以上を混合して用いても良い。また、上記の化合物以外に、ポリビニルカルバゾールや、ポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)等の高分子材料も使用可能である。

【0075】正孔輸送層は、上記の有機正孔輸送材料を一般に塗布法又は真空蒸着法により成膜することにより、前記導電層2及び成膜防止層3a, 3b上に積層形成される。塗布法による形成の場合には有機正孔輸送化合物の1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加して溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等を用いることができる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗布溶液の濃度で50重量%以下が好ましい。

【0076】真空蒸着法の場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torrになるまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1の導電層2及び成膜防止層3a, 3b上に正孔輸送層を形成する。

【0077】このようにして形成される正孔輸送層の膜厚は、通常10~300nm、好ましくは30~100nmである。このような薄い膜を一樣に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。

【0078】正孔輸送層の上に形成され、正孔輸送層と共に有機層4を構成する有機発光層は、電界を与えられた電極間において陰極としての導電層5からの電子を効率良く正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物で形成されることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性

に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物よりなることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割も求められる。更に、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

【0079】このような有機発光層の材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報、米国特許第5,151,629号、米国特許第5,141,671号)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、*p*-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)などが挙げられるが、特に、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体から形成される金属錯体が好ましい。前記金属錯体の中心金属としては、Al, Ga, In, Sc, Y, Zn, Be, Mg, Caが好ましい。これらの金属錯体は、単独で用いても良く、必要に応じて2種以上を混合して使用しても良い。

【0080】有機発光層は、これらの材料を用いて前記有機正孔輸送層と同様の方法で形成されるが、好ましくは、真空蒸着法により形成され、その膜厚は、通常10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0081】なお、有機発光層には、素子の発光効率を向上させるとともに、発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)も行われている。本発明においても、有機発光層にレーザ色素等の有機蛍光体を 10^{-3} ~10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性を更に向上させることができる。これらの蛍光色素を有機発光層にドーピングする場合も、基板温度を60℃から150℃の範囲にすることで、素子の安定性は更に向上する。

【0082】なお、図1に示す有機電界発光素子は、本発明の有機電界発光素子の一実施例であって、本発明はその要旨を超えない限り、何ら図示のものに限定される

ものではない。

【0083】例えば、基板上に形成される成膜防止層以外の層構成としては、次の①～⑤等を採用することができる。

【0084】① 陽極／有機正孔輸送層／有機発光層／陰極

② 陽極／有機発光層／電子輸送層／陰極

③ 陽極／有機正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極

④ 陽極／有機正孔輸送層／有機発光層／界面層／陰極 10

⑤ 陽極／有機正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／界面層／陰極

上記層構成において、電子輸送層は素子の効率を更に向上させるためのものであり、有機発光層の上に積層される。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年) やそれらをPMMA (ポリメチルメタクリレート) 等の樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年) 等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0085】また、上記層構成において界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物 (特開平6-267658号公報)、キナクリドン化合物 (特開平6-330031号公報)、ナフタセン誘導体 (特開平6-330032号公報)、有機シリコン化合物 (特開平6-325871号公報)、有機リン化合物 (特開平6-325872号公報) 等が挙げられる。前記界面層の膜厚は、通常2～1*

* 00nm、好ましくは5～30nmである。

【0086】本発明においては、このような界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層材料を50mol%以上含む領域を設けても良い。

【0087】このように、種々の機能を有する層を設けた有機電界発光素子においては、陽極と陰極との間にある成膜防止層以外の層全てを併せて、図1における有機層4と考える。

【0088】また、図1に示されていないが、陰極としての導電層5の上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。この場合、2枚の基板のうち、少なくとも一方は透明性が高いことが必要となる。

【0089】また、図1とは逆の構造、即ち、基板上に導電層 (陰極)、有機発光層、正孔輸送層、導電層 (陽極) の順に積層することも可能であり、前記②～⑤の層構成についても逆の構造に積層することが可能である。また、上述の如く少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に前記②～⑤のような有機電界発光素子の層構成を設けることも可能である。

【0090】

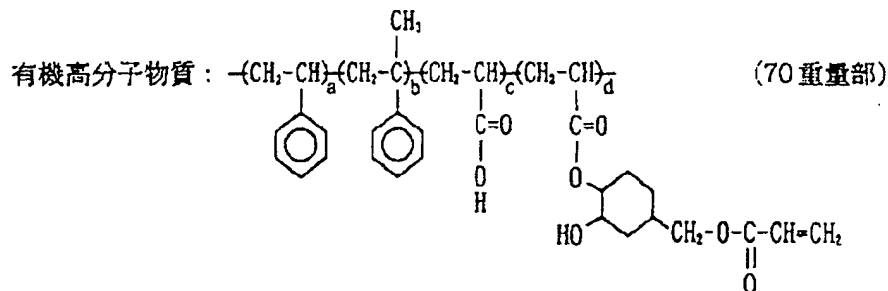
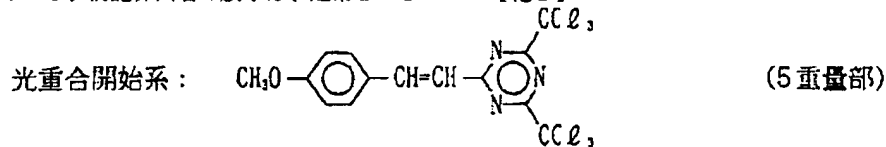
【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【0091】製造例1 (順テーパー形状の成膜防止層の形成)

下記成分組成の光重合性樹脂組成物を主剤として用い、この主剤に対して、電気的導電性物質として平均粒径130nmのカーボンブラック (三菱カーボンブラックMA200) を添加して、光重合性樹脂組成物中の全固形成分に対するカーボンブラックの割合が10重量%のレジストを調製した。

【0092】

【化1】



(a : b : c : d = 45 : 15 : 20 : 20 (モル比), Mw : 12000)

エチレン性化合物: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (30重量部)

【0093】このレジストを厚さ1.1mmのコーニング社製1737ガラス基板上に1200rpmで30秒間スピコートし、1分間の放置乾燥後、70℃のホットプレート上で2分間プリベークした。その後、パターン露光用ガラスマスク（厚さ3mmのガラス板に、膜厚100nmのCr蒸着膜（遮蔽膜）にてパターンが形成されているマスク。以下同様。）越しに、主波長365nmの光を合計200mJ/cm²照射した。この際、ガラスマスクとレジスト膜とのギャップ間隔は30μmとした。次に、炭酸カリウム（K₂CO₃）1モルに対し炭酸水素カリウム（KHCO₃）0.1モルの割合で0.3重量%の水溶液を調製し、花王製の界面活性剤（A60）を0.3重量%の割合で混合して現像液としたものを、水圧0.1MPaで30秒間複数のノズルから満遍なく基板に吹き付けて未露光のレジスト部を現像し、その後水圧0.2MPaの純水で60秒間洗浄した。次いで、基板を120℃のホットプレート上で1分間ポストベークして、成膜防止層を形成した。

【0094】得られた成膜防止層のエッジ部分のSEM観察写真を図5に示す。この成膜防止層は、基板に対するテーパ角の平均値が約140°の順テーパ形状の成膜防止層であった。また、この成膜防止層の比抵抗は2.5×10⁹Ω・cmであった。

【0095】なお、この成膜防止層のテーパ角の平均値は、例えば、次のようにして測定することができる。即ち、まず、試料の断面をフラットに作製し、SEMによる観察で得た写真をスキャナーでコンピュータに取り込み、この二次元微分像を作成後、最上面のみを利用し、境界を抽出する。この境界のエッジ部分から角度を得、これをSEM観察時の台座の傾きで補正を行って角度を算出する。

【0096】また、比抵抗は次のようにして測定することができる。即ち、予めCrなどの導電性物質を測定用の下部電極として基板上に形成しておき、その上に上記方法で成膜防止層を形成する。さらにその上に測定用の上部電極としてAuを1cm角の領域に亘って部分的に形成しする。こうして上部電極と下部電極との間の抵抗を測定し、上部電極の面積（この場合1cm²）と別途測定した成膜防止層の厚みと合わせて成膜防止層の比抵抗が計算できる。

【0097】製造例2（逆テーパ形状の成膜防止層の形成）

製造例1で用いたものと同様の光重合性樹脂組成物を主剤として用い、この主剤に対して、電気的導電性物質として平均粒径130nmのカーボンブラック（三菱カーボンブラックMA200）を添加すると共に、照射光非透過物質として平均粒径150nmの青顔料（フタロシアニンプルー）のアロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMAc）分散液を添加して、光重合性樹脂組成物中の全固形成分に対するカーボンブラックの

割合が10重量%、顔料の割合が15重量%で照射光非透過物質総含有量が25重量%のレジストを調製した。

【0098】このレジストをコーニング社製1737ガラス基板上に1200rpmで30秒間のスピコートし、1分間の放置乾燥後、70℃のホットプレート上で2分間プリベークした。その後、パターン露光用ガラスマスク越しに、主波長365nmの光を合計800mJ/cm²照射した。この際、ガラスマスクとレジスト膜とのギャップ間隔は10μmとした。その後、製造例1と同様にして現像、洗浄、ポストベークを行って、成膜防止層を形成した。

【0099】得られた成膜防止層のエッジ部分のSEM観察写真を図6に示す。この成膜防止層は、基板に対するテーパ角の平均値が約50°の逆テーパ形状の成膜防止層であった。また、この成膜防止層の比抵抗は2.6×10⁹Ω・cmであった。

【0100】実施例1

ガラス基板1として厚さ1.1mmのコーニング社製1737ガラスを用い、その上に陽極2としてインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積し（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗20Ω）、ITO膜付きガラス基板を得た。

【0101】この基板を用いて、図1に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0102】まず、ガラス基板1上に堆積されたITO透明導電膜を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて線幅270μm、ピッチ300μmのストライプパターンに加工し陽極用導電層2とした。

【0103】次に、製造例1と同様の方法で順テーパ形状の成膜防止層3aを形成した。成膜防止層3aは250μm×250μmの開口部が300μmのピッチで平面上に並んだ窓枠状の構造とした。この成膜防止層3aの形成に当っては、その膜厚が約0.5μmとなるようにレジストの粘度を調整した。得られた成膜防止層3aの基板に対するテーパ角（平均値）は約138°であり、また、比抵抗は2.5×10⁹Ω・cmであった。

【0104】次に、製造例2と同様の方法で逆テーパ形状の成膜防止層3bを成膜防止層3aの上に形成した。成膜防止層3bは線幅30μm、ピッチ300μmのストライプパターンとし、陽極用導電層2に直交し、成膜防止層3a上に位置するよう配置した。この成膜防止層3bの形成に当っては、その膜厚が約4μmとなるようにレジストの粘度を調整した。得られた成膜防止層3bの基板に対するテーパ角（平均値）は約52°であり、また、比抵抗は2.9×10⁹Ω・cmであった。

【0105】このようにして得られた2層の導電性が付与された成膜防止層3a、3bを有する基板1を、純水洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、UV/オゾン洗浄を1

10

20

30

40

50

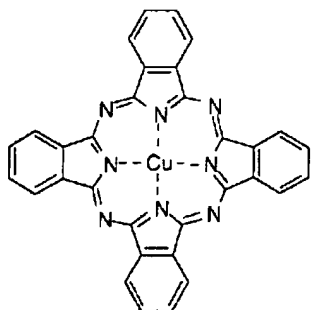
21

0分間行った後、真空蒸着槽内に設置し、0.1 Torrのアルゴンと酸素の混合ガス中で5分間プラズマ処理を行った。その後、大気に晒すことなく成膜室に基板を移動し、クライオポンプを用いて 1.1×10^{-6} Torr (約 1.5×10^{-4} Pa)まで真空引きした。

【0106】次に、真空蒸着槽内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン(結晶形は β 型)を加熱して、真空度 1.1×10^{-6} Torr (約 1.5×10^{-4} Pa)、蒸着時間1分で蒸着を行ない、膜厚20 nmの正孔注入層を形成した。

【0107】

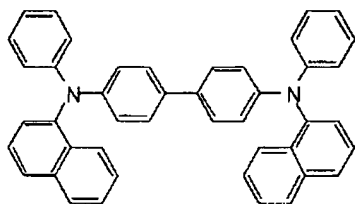
【化2】



【0108】次に、同じく真空蒸着槽内に配置されたセラミックルツボに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを、ルツボの周囲のタantal線ヒーターで加熱して、蒸着することにより、正孔注入層の上に正孔輸送層を積層した。この時のルツボの温度は、230~240℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度 8×10^{-7} Torr (約 1.1×10^{-4} Pa)、蒸着時間1分50秒で膜厚60 nmの正孔輸送層を形成した。

【0109】

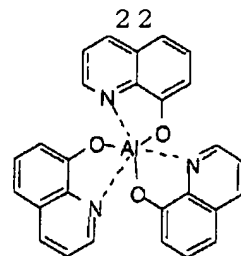
【化3】



【0110】次に、発光機能を有する有機発光層の材料として、以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体($Al(C_9H_6NO)_3$)を上記正孔輸送層の上に同様に蒸着した。この時のルツボの温度は310~320℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 9×10^{-7} Torr (約 1.2×10^{-4} Pa)、蒸着時間は2分40秒で、膜厚75 nmの有機発光層を形成した。

【0111】

【化4】



【0112】上記の正孔注入層、正孔輸送層及び有機発光層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0113】次に、真空槽内で、陰極用導電層5として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚100 nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)、蒸着時間3分10秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10:1.1とした。更に続いて、真空蒸着槽内において、アルミニウムをモリブデンボートを用いて100 nmの膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極用導電層5を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は 2.3×10^{-5} Torr (約 3.1×10^{-3} Pa)、蒸着時間は1分40秒とした。以上のマグネシウム・銀合金とアルミニウムの2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0114】次に、陰極まで形成し終えた基板を窒素ガスで満たされたドライボックス内に移動し、シール作業を行った。まず、素子の周辺にエポキシ系の光重合性樹脂(粘度:45 Pa·s、硬化条件:4000 mJ/cm²)を幅1 mmで塗布した。ここで陽極及び陰極の電極取り出し部分はシールの外側となるようにした。次に封止部材として厚さ0.7 mmのガラス板をシール部に固着した後、出力200 Wの高圧水銀ランプにより封止部材越しに光重合性樹脂に照射し、光重合性樹脂を完全に硬化させた。その後、ドライボックスから基板を取り出し、300 μ m \times 300 μ mサイズのセルが並んだ有機電界発光素子を得た。

【0115】この素子に陽極用導電層2にプラス、陰極用導電層5にマイナス印加となるように駆動回路を接続し点灯試験をしたところ、ライン欠陥等のない均一な発光パターンが得られた。

【0116】次に、この素子を初期輝度200 cd/m²で全面点灯による寿命試験を行ったところ、500時間駆動経過後の輝度保持率は82%であり、パターン欠陥も見られなかった。

【0117】更に同様の方法で9個の有機電界発光素子を作製し、計10個の素子について初期の点灯試験及び500時間の駆動試験を行ったところ、駆動試験後の輝度保持率の平均は81%であり、パターン欠陥等はいずれの素子にも全く見られなかった。

【0118】比較例1

実施例1と同様にしてガラス基板に堆積された透明導電

膜を加工して、幅 $270\mu\text{m}$ 、ピッチ $300\mu\text{m}$ のITOパターン基板を得た。

【0119】次に、有機電界発光素子用に従来から一般に用いられている市販のネガ型のフォトレジストV-259PA（新日鐵化学）を用いて順テーパー形状の成膜防止層をメーカー指定の専用の現像液及びプロセスを用いて形成した。更にその上に市販されているネガ型のフォトレジストZPN1100（日本ゼオン社製）を用いて逆テーパー形状の成膜防止層を前記現像液とは別のメーカー指定の専用の現像液及びプロセスを用いて形成した。

【0120】これらの成膜防止層の膜厚と基板に対するテーパー角を別の同一条件で作製したサンプルを用いて測定したところ、V-259PAを用いた成膜防止層の膜厚は約 $0.42\mu\text{m}$ 、テーパー角は約 122° であり、ZPN1100を用いた成膜防止層の膜厚は約 $4.5\mu\text{m}$ 、テーパー角は約 65° であった。また、いずれの成膜防止層も比抵抗は $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。なお、これらの成膜防止層の形成パターンは実施例1における成膜防止層の形成パターンと同様とした。

【0121】その後、実施例1と同様にして、基板のプラズマ処理後、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層及び*

*び陰極用導電層を形成し、同様にシールを行って有機電界発光素子を得た。

【0122】この素子に実施例1と同様の方法で点灯試験をしたところ、ライン欠陥等のない均一な発光パターンが得られた。

【0123】次に、この素子を初期輝度 200cd/m^2 で全面点灯による寿命試験を行ったところ、100時間駆動経過後には多数のパターン欠陥が見られるようになり、150時間駆動後には点灯しなくなった。

【0124】更に同様の方法で9個の有機電界発光素子を作製し、計10個の素子について初期の点灯試験及び駆動試験を行ったところ、初期にパターン欠陥がみられた素子が2個、100時間駆動後にパターン欠陥がみられた素子が6個であり、素子が点灯しなくなるまでの10素子の平均の駆動時間は160時間であった。

【0125】上記実施例1及び比較例1の素子の評価結果を以下の表1にまとめて示す。表1より本発明の有機電界発光素子が非常に高性能で性能の安定性、信頼性に優れることがわかる。

【0126】

【表1】

	初期欠陥率 (%)	100時間点灯後 の欠陥率 (%)	平均寿命 (輝度半減時間)
実施例1	0	0	500時間以上
比較例1	20	80	160時間

【0127】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子及びその製造方法によれば、成膜防止層におけるチャージアップを解消することにより、成膜防止層のチャージアップによる異常放電や異常スパッタを防止し、欠陥の少ない高性有機電界発光素子を歩留り良く提供することができる。また、有機電界発光素子の製造工程における微細加工を容易かつ確実に行って、非選択部の有機発光層の発光確率が著しく小さい有機電界発光素子を提供することもできる。特に、本発明による素子はパターン欠陥発生率が非常に小さく、発光寿命特性にも著しく優れている。

【0128】従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す※50

※模式図であって、図1(a)は断面図、図1(b)は図1(a)の断面と交叉方向の断面図、図1(c)は平面図である。

【図2】成膜防止層の基板に対するテーパー角を示す説明図である。

【図3】順テーパー形状の成膜防止層の形成方法を説明する模式図である。

【図4】逆テーパー形状の成膜防止層の形成方法を説明する模式図である。

【図5】製造例1で形成した順テーパー形状の成膜防止層のエッジ部分のSEM観察写真である。

【図6】製造例2で形成した逆テーパー形状の成膜防止層のエッジ部分のSEM観察写真である。

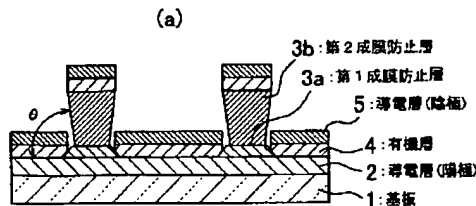
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 導電層（陽極）
- 3 成膜防止層
- 3a 第1成膜防止層

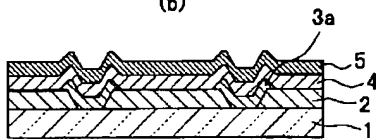
- 3b 第2成膜防止層
 4 有機層（正孔輸送層+有機発光層）
 5 導電層（陰極）
 6 ガラスマスク

- 6a 光透過窓
 7 照射光
 10A, 10B レジスト

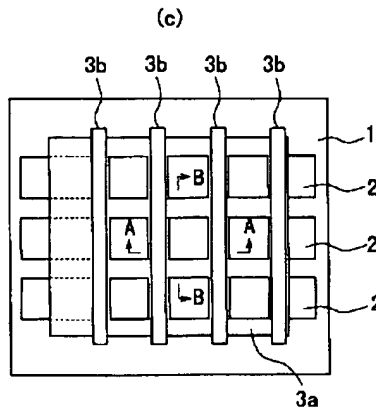
【図1】



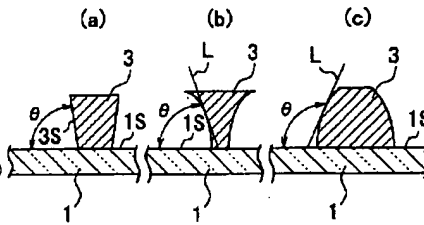
(b)



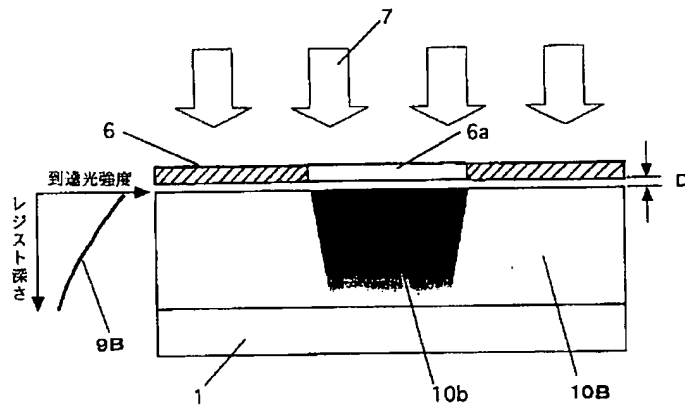
(c)



【図2】

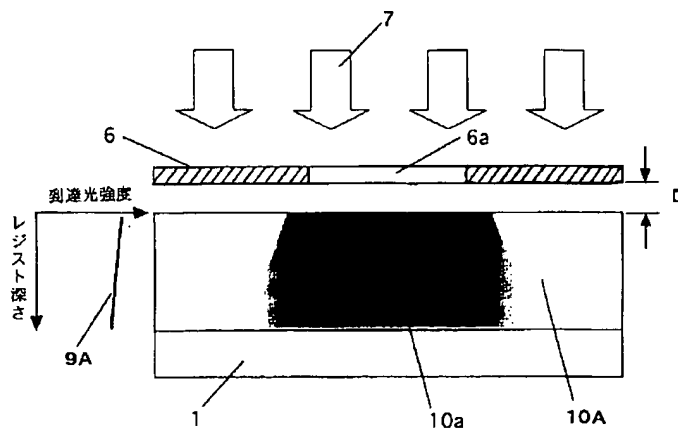


【図4】



【図5】

【図3】



【図6】

